

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 2001-181547

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C09D 17/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09B 67/40

C09D 11/00

(21)Application number : 11-365188

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1999

(72)Inventor : ISHIZUKA TAKAHIRO

KIMURA KEIZO

YAMADA MASATO

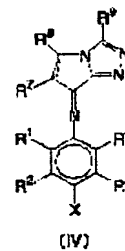
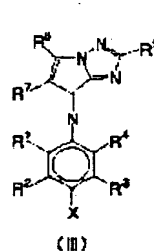
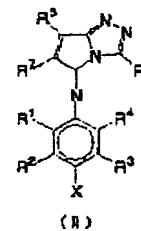
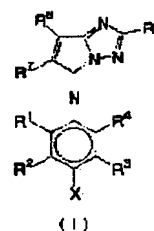
ADACHI KEIICHI

## (54) DISPERSION OF COLORED FINE PARTICLE, INK FOR INK JET AND INK JET PRINTING PROCESS

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dispersion of colored fine particles which shows an excellent dispersion stability of colored particles, has no dependence on papers, yields an excellent color development and color tone (especially cyanogen color reproduction) when printed on a randomly selected paper, shows an excellent water resistance and light resistance and is suitable as an aqueous ink for writing, an aqueous printing ink, an ink for data recording, etc.

**SOLUTION:** The dispersion of colored fine particles is prepared by dispersing colored fine particles containing an oil-soluble dye of formula (I), (II), (III) or (IV) and an oil-soluble polymer in an aqueous medium. Here, the dispersion has its maximum absorbance wavelength ( $\lambda_{\max}$  (nm)) at within the range of from 580 to 700 nm, and an absorbance at the wavelength ( $\lambda_{\max}-100$  (nm)) is  $\leq 0.35$ , provided that the absorbance at the maximum absorbance wavelength ( $\lambda_{\max}$  (nm)) is 1. Preferably, the sum of Hammett substituent constants of R7 and R8 is  $\geq 0.70$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181547

(P2001-181547A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコト\* (参考)

C 0 9 D 17/00

C 0 9 D 17/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 67/40

4 J 0 3 7

C 0 9 B 67/40

C 0 9 D 11/00

4 J 0 3 9

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号

特願平11-365188

(22) 出願日

平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 木村 桂三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

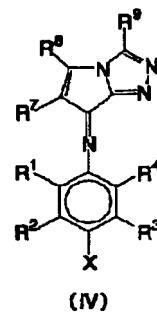
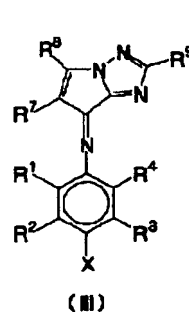
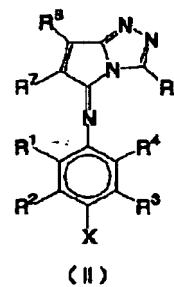
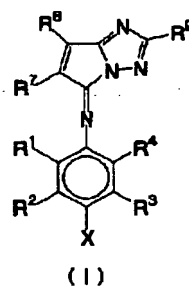
(54) 【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にシアンの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 下記式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) のいずれかで表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長 580~700 nm の範囲内に最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm)) があり、該最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm)) における吸光度を 1 としたとき、波長 ( $\lambda_{\max}-100$  (nm)) における吸光度が 0.35 以下であることを特徴とする着色微粒子分散物である。R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とのハメット置換基定数の和が 0.70 以上である態様などが好ましい。

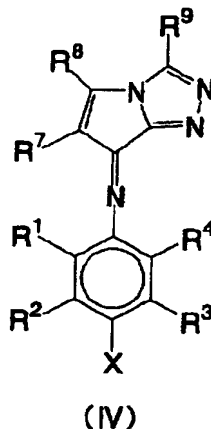
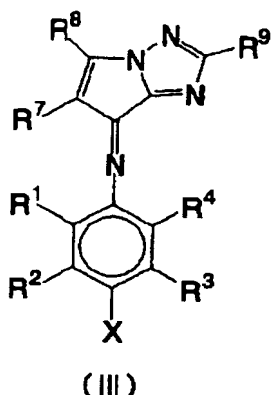
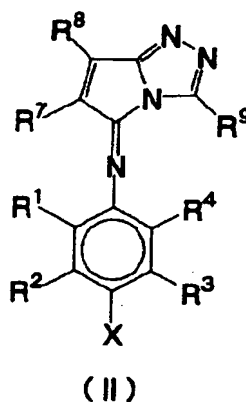
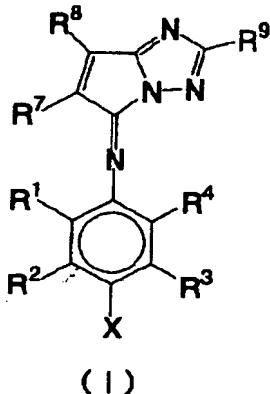
【化1】



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) のいずれかで表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長 580～700 nm の範囲内に最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm))



式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。 $X$  は、 $-OH$  又は  $NR^5R^6$  を表す。 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^2$  と  $R^5$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^6$  と  $R^3$ 、及び  $R^3$  と  $R^4$ 、の少なくともいずれかは、互いに環構造を形成していてもよい。 $R^7$  と  $R^8$  とは、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【請求項2】 式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) における  $R^7$  が、ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.30 以上のアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基若しくはハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の  $\sigma_p$  値 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、

\*m) ) があり、該最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm)) における吸光度を 1 としたとき、波長 ( $\lambda_{\max} - 100$  (nm)) における吸光度が 0.35 以下であることを特徴とする着色微粒子分散物。

【化1】

又は、複素環基を表す請求項1に記載の着色微粒子分散物。

【請求項3】 式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) における  $R^7$  と  $R^8$  とのハメット置換基定数の和が 0.70 以上である請求項1又は2に記載の着色微粒子分散物。

【請求項4】 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる請求項1から3のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】 着色微粒子が、油溶性ポリマーと油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる請求項1から4のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項6】 油溶性ポリマーがビニルポリマーである請求項1から5のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項7】 ビニルポリマーの解離性基の含量が 0.1～3.0 mmol/g である前記請求項6に記載の着

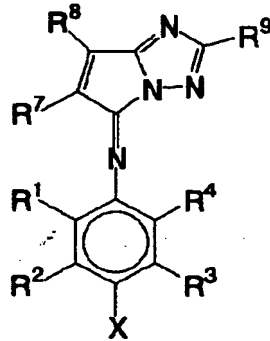
(3)

3

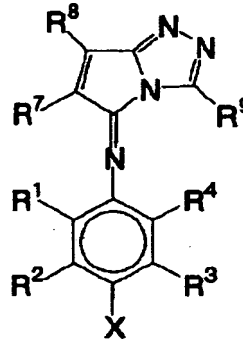
色微粒子分散物。

【請求項8】 ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である請求項6又は7に記載の着色微粒子分散物。

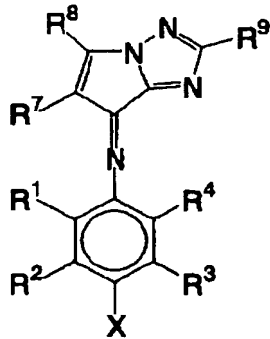
【請求項9】 ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記請求項6又は7に記載の着色微粒子分散\*



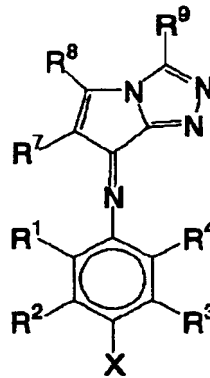
(I)



(II)



(III)



(IV)

式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。X は、-OH 又は NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> を表す。R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup> と R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup>、R<sup>6</sup> と R<sup>3</sup>、及び R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup>、の少なくともいずれかは、互いに環構造を形成していてもよい。R<sup>7</sup> と R<sup>8</sup> とは、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【請求項11】 請求項1から10のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項12】 請求項11に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、油性染料を含有

4

\*物である。

【請求項10】 下記式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) のいずれかで表される油性染料と、油性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【化2】

する水系の着色微粒子分散物、該着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いるインクジェット記録方法に関し、更に詳しくは、色再現（特にシアンの色再現）が良好であり、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

(4)

5

【0003】しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性、色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に、色相が十分でなく、特にシアン成分の色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でないという問題がある。

【0006】他方、特開平9-59552号、同9-111163号、同9-255887号、同10-36728号の各公報には、ピラソロトリアゾールに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することによ

6

り、色調を改良することが提案されている。しかしながら、これらの場合、受像紙の種類によって色調が変化してしまう、また耐水性も十分でないという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にシアンの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にシアンの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

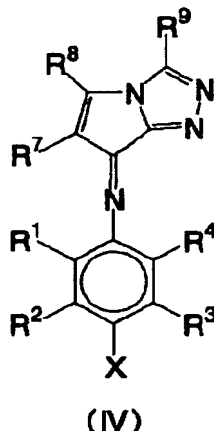
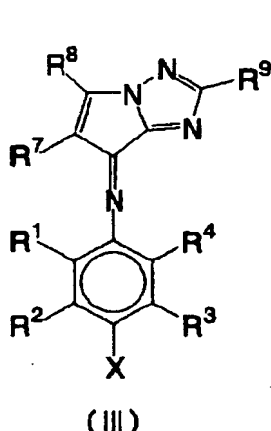
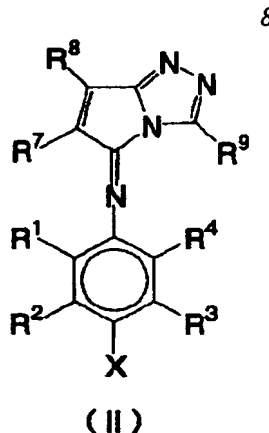
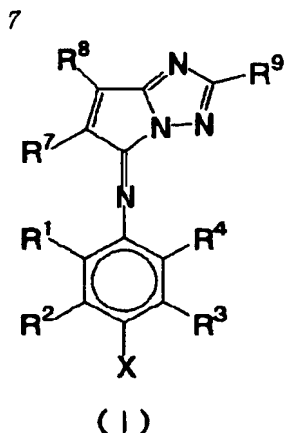
【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 下記式（I）、（II）、（III）及び（IV）のいずれかで表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長580～700nmの範囲内に最大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ （nm））があり、該最大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ （nm））における吸光度を1としたとき、波長（ $\lambda_{\max}-100$ （nm））における吸光度が0.35以下であることを特徴とする着色微粒子分散物である。

【化3】

(5)



【0009】式(I)、(II)、(III)及び(IV)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。Xは、-OH又はNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>3</sup>、及びR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、の少なくともいずれかは、互いに環構造を形成してもよい。R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

<2> 式(I)、(II)、(III)及び(IV)におけるR<sup>7</sup>が、ハメット置換基定数σ<sub>p</sub>値が0.30以上のアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基若しくはハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上のσ<sub>p</sub>値0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、又は、複素環基を表す前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

<3> 式(I)、(II)、(III)及び(IV)におけるR<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とのハメット置換基定数の和が0.70以上

である前記<1>又は<2>に記載の着色微粒子分散物である。

【0010】<4> 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる前記<1>から<3>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<5> 着色微粒子が、油溶性ポリマーと油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる前記<1>から<4>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

【0011】<6> 油溶性ポリマーがビニルポリマーである前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<7> ビニルポリマーの解離性基の含量が0.1～3.0mmol/gである前記<6>に記載の着色微粒子分散物である。

<8> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<6>又は<7>に記載の着色微粒子分散物である。

<9> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記<6>又は<7>に記載の着色微粒子分散物である。

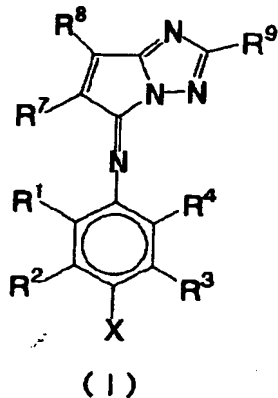
【0012】<10> 下記式(I)、(II)、(II

(6)

9

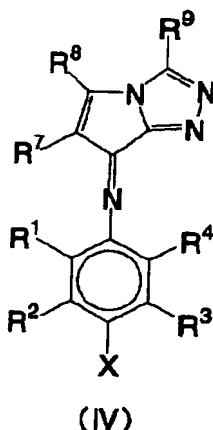
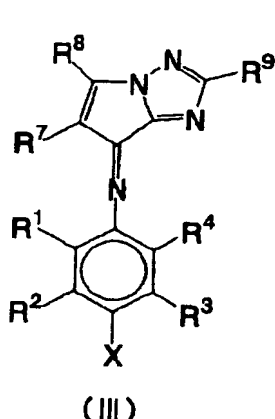
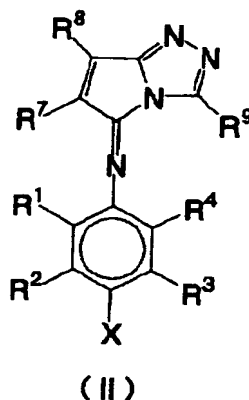
I) 及び (IV) のいずれかで表される油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物である。

\*



\*【0013】  
【化4】

10



【0014】式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。Xは、-OH又はNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>3</sup>、及びR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、の少なくともいずれかは、互いに環構造を形成していてもよい。R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とは、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0015】<11> 前記<1>から<10>のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インクである。

【0016】<12> 前記<11>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0018】(着色微粒子分散物) 本発明の着色微粒子分

30 散物は、その最大吸収波長(λ<sub>max</sub>(nm))が、波長580~700nmの範囲内に存在することが必要であり、590~690nmの範囲内に存在することが好ましく、600~650nmの範囲内に存在することがより好ましい。前記最大吸収波長(λ<sub>max</sub>(nm))が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

【0019】本発明の着色微粒子分散物は、前記最大吸収波長(λ<sub>max</sub>(nm))における吸光度を1としたとき、波長(λ<sub>max</sub>-100(nm))における吸光度が0.35以下であることが必要であり、0.25以下が好ましく、0.15以下がより好ましい。前記波長(λ<sub>max</sub>-100(nm))における吸光度が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

【0020】前記本発明の着色微粒子分散物は、油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなる。

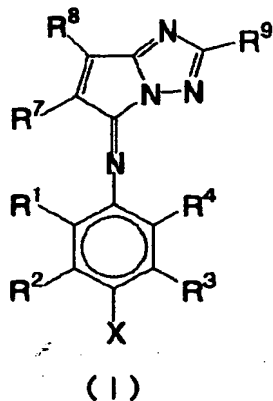
【0021】-油溶性染料-

50

(7)

11

前記油溶性染料は、例えば、下記式 (I)、(II)、  
(III) 及び (IV) でいずれか表される化合物 (ピロ  
ロトリアゾールアゾメチン化合物) から選択される少な\*

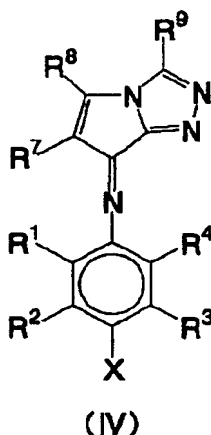
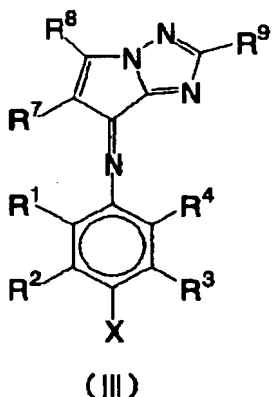
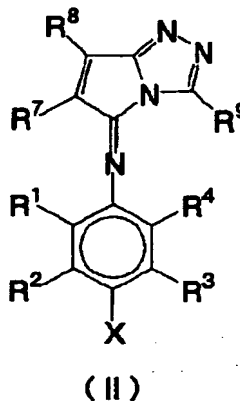


\*くとも1種である。

【0022】

【化5】

12



【0023】式 (I)、(II)、(III) 及び (IV)  
中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子又は非  
金属の原子団を表す。

【0024】前記非金属の原子団としては、例えば、ハ  
ロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シ  
アノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基(置換アミ  
ノ基を含む)、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル  
アミノ基、アミノカルボニルアミノ基、スルファモイ  
ルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコ  
キシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバ  
モイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキ  
シカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオ  
キシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリ  
ールオキシカルボニル基、イミド基、ヘテロ環チオ基、  
スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、などが挙げ  
られる。

【0025】前記非金属の原子団の具体例としては、アル  
キル基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばメチ  
ル、エチル、プロピル、ブチル)、アルコキシ基(好ま  
しくは炭素原子数1~20、例えばメトキシ、エトキ  
シ、メトキシエトキシ、イソプロポキシ)、ハロゲン原

子(例えば臭素、フッ素、塩素)、アシルアミノ基[好  
ましくは炭素原子数1~20のアルキルカルボニルアミ  
ノ基(例えばホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピ  
オニルアミノ、シアノアセチルアミノ)、好ましくは炭  
素原子数7~20のアリールカルボニルアミノ基(例え  
ばベンゾイルアミノ、p-トルイルアミノ、ペンタフル  
オロベンゾイルアミノ、m-メトキシベンゾイルアミ  
ノ)]、

【0026】アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素  
原子数2~20、例えばメトキシカルボニル、エトキシ  
カルボニル)、シアノ基、スルホニルアミノ基(好まし  
くは炭素原子数1~20、メタンスルホニルアミノ、エ  
タンスルホニルアミノ、N-メチルメタンスルホニルア  
ミノ)、カルバモイル基[好ましくは炭素原子数2~2  
0のアルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイ  
ル、エチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチ  
ルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、t-ブチ  
ルカルバモイル、シクロペンチルカルバモイル、シクロ  
ヘキシルカルバモイル、メトキシエチルカルバモイル、  
クロロエチルカルバモイル、シアノエチルカルバモイ  
ル、エチルシアノエチルカルバモイル、ベンジルカルバ

(8)

13

モイル、エトキシカルボニルメチルカルバモイル、フルフリルカルバモイル、テトラヒドロフルフリルカルバモイル、フェノキシメチルカルバモイル、アリルカルバモイル、クロチルカルバモイル、プレニルカルバモイル、2, 3-ジメチル-2-ブテニルカルバモイル、ホモアリルカルバモイル、ホモクロチルカルバモイル、ホモプレニルカルバモイル)、好ましくは炭素原子数7~20のアリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル、p-トルイルカルバモイル、m-メトキシフェニルカルバモイル、4, 5-ジクロロフェニルカルバモイル、p-シアノフェニルカルバモイル、p-アセチルアミノフェニルカルバモイル、p-メトキシカルボニルフェニルカルバモイル、m-トリフルオロメチルフェニルカルバモイル、o-フルオロフェニルカルバモイル、1-ナフチルカルバモイル)、好ましくは炭素原子数4~20のヘテリルカルバモイル基(例えば2-ピリジルカルバモイル、3-ピリジルカルバモイル、4-ピリジルカルバモイル、2-チアゾリルカルバモイル、2-ベンズチアゾリルカルバモイル、2-ベンズイミダゾリルカルバモイル、2-(4-メチルフェニル)1, 3, 4-チアジアゾリルカルバモイル) ]、

【0027】スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~20、例えばメチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばメチルアミノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、ヒドロキシ基、アミノ基(好ましくは炭素原子数0~20、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ)、アリール基(好ましくは炭素原子数6~20、例えばフェニル、m-アセチルフェニル、p-メトキシフェニル)、ヘテロ環基(好ましくは炭素原子数3~20、例えば2-ピリジル、2-フリル、2-テトラヒドロフリル)、ニトロ基、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6~20、例えばフェノキシ、p-メトキシフェノキシ、o-クロロフェノキシ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素原子数0~20、例えばメチルスルファモイルアミノ、ジメチルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばメチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~20、例えばフェニルチオ、p-メトキシフェニルチオ、o-クロロフェニルチオ)、

【0028】スルホニル基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばメタンスルホニル、p-トルエンスルホニル)、アシル基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル、p-トルイル)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素原子数3~20)、アゾ基(好ましくは炭素原子数3~20、例えばp-ニ

14

トロフェニルアゾ)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばメチルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素原子数3~20、例えばトリメチルシロキシ)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数7~20、例えばフェノキシカルボニル)、イミド基(好ましくは炭素原子数4~20、例えばフタルイミド)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素原子数3~20)、スルフィニル基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばジエチルアミノスルフィニル)、ホスホリル基(好ましくは炭素原子数0~20、例えばジアミノホスホリル)、などが挙げられる。

【0029】R<sup>1</sup>の中でも、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、炭素原子数1~20のアシルアミノ基、炭素原子数1~20のスルホニルアミノ基、炭素原子数1~20のアミノカルボニルアミノ基、炭素原子数2~20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、水素原子、アルキル基、アシルアミノ基がより好ましい。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の中でも、水素原子が好ましい。

【0030】式(I)、(II)、(III)及び(IV)中、Xは、-OH又はNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>を表し、-NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>が好ましい。

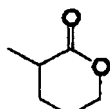
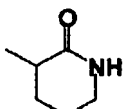
【0031】R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数1~20、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、エトキシエチル、2-フェニルエチル、2-シアノエチル、シアノメチル、2-メチルスルホニルアミノエチル、2-クロロエチル、3-ブロモプロピル、2-メトキシカルボニルエチル、3-エトキシカルボニルプロピル、2-(N-メチルアミノカルボニル)エチル、3-(N, N-ジメチルアミノカルボニル)プロピル、2-アセチルアミノエチル、3-(エチルカルボニルアミノ)プロピル、2-アセチルオキシエチル、アリル、ホモアリル、プレニル、n-ドデシル、2-ヒドロキシエチル、2, 3-ジヒドロキシプロピル、3, 4-ジヒドロキシブチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-(2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ)エチル、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル)、アリール基(好ましくは炭素原子数6~20、例えばフェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、2, 4-ジクロロフェニル、p-ニトロフェニル、2, 4-ジシアノフェニル、2-ナフチル)、又は、ヘテロ環基(置換基を有するものを含む。好ましくは炭素原子数3~20、例えば以下に表される基)を表す。

(9)

15

【0032】

【化6】



【0033】 $R^5$ 及び $R^6$ の中でも、炭素原子数1～20の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2-シアノエチル、シアノメチル、2-(N-メチルアミノカルボニル)エチル、2-アセチルアミノエチル、2-アセチルオキシエチル、アリル、n-ドデシル、2-ヒドロキシエチル、2,3-ジヒドロキシプロピル、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル、2-カルボキシエチル、2-メチルスルホニルアミノエチル)が好ましい。

【0034】式(I)、(II)、(III)及び(IV)中、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ水素原子又は非金属の原子団を表す。

【0035】前記非金属の原子団としては、例えば、アリール基、ヘテロ環基、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテリルオキシ基、アルキチオ基、アリールチオ基、ヘテリルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルファモイル基、スルホニル基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、スルフィニル基、ホスホリル基、などが挙げられる。

【0036】前記非金属の原子団の具体例としては、アリール基(好ましくは炭素原子数6～36、例えばフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*n*-アミルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2-テトラデカンアミドフェニル、2-メトキシフェニル)、アルキル基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、トリデシル、*t*-アミル、*t*-オクチル、2-メタンスルホニルエチル3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、シクロヘキシル、3-(2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシ)プロピル)、シアノ基、アシル基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばアセチル、ベンゾイル)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばN,N-ジブチルカルバモイル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、2,6-ジ-*n*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素原

16

子数7～36、例えばフェノキシカルボニル、*p*-メトキシフェノキシカルボニル、*m*-クロロフェノキシカルボニル、*o*-メトキシフェノキシカルボニル)、アシルアミノ基[好ましくは炭素原子数1～36のアルキルカルボニルアミノ基(例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、シアノアセチルアミノ)、好ましくは炭素原子数7～36のアリールカルボニルアミノ基(例えばベンゾイルアミノ、*p*-トルイルアミノ、ペンタフルオロベンゾイルアミノ、*m*-メトキシベンゾイルアミノ)、好ましくは炭素原子数4～36のヘテリルカルボニルアミノ基(例えば、2-ピリジルカルボニルアミノ、3-ピリジルカルボニルアミノ、フロイルアミノ)]、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数2～36、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、メトキシエトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数7～36、例えばフェノキシカルボニルアミノ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルアミノ、*p*-メチルフェノキシカルボニルアミノ、*m*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*o*-クロロフェノキシカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ、トルエンスルホニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばメチルアミノカルボニルアミノ、エチルアミノカルボニルアミノ、アニリノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばメチルアミノスルホニルアミノ、エチルアミノスルホニルアミノ、アニリノスルホニルアミノ)、アミノ基(アニリノ基を含む、好ましくは炭素原子数0～36、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、*n*-ブチルアミノ、アニリノ)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、メトキシエトキシ、*n*-ドデシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6～36、例えばフェノキシ、*m*-クロロフェノキシ、*p*-メトキシフェノキシ、*o*-メトキシフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、2,6-ジ-*n*-ブチルフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素原子数3～36、例えばトリメチルシロキシ、*t*-ブチルジメチルシロキシ)、ヘテリルオキシ基(好ましくは炭素原子数3～36、例えばテトラヒドロピラニルオキシ、3-ピリジルオキシ、2-(1,3-ベンゾイミダゾリル)オキシ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1～36、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ブチルチオ、*t*-ブチルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6～36、例えばフェニルチオ)、ヘテリルチオ基(好ましくは炭素原子数3～36、例えば2-ピリジルチオ、2-

(10)

17

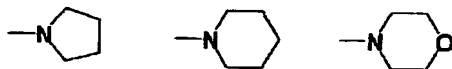
(1, 3-ベンゾオキサゾリル)チオ、1-ヘキサデシル-1, 2, 3, 4-テトラゾリル-5-チオ、1-(3-N-オクタデシルカルバモイル)フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾリル-5-チオ)、ヘテロ環基(好ましくは炭素原子数3~36、例えば2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピラゾリル、1-ピロリル、2-フラニル、2-ピリジル、3-ピリジル)、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~36、例えばメチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル)、スルホニル基(好ましくは炭素原子数1~36、例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アゾ基(好ましくは炭素原子数3~36、例えばp-ニトロフェニルアゾ)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~36、例えばホルミルオキシ、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~36、例えばメチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ)、イミド基(好ましくは炭素原子数4~36、例えばコハク酸イミド、フタルイミド)、スルフィニル基(好ましくは炭素原子数1~36、例えばジエチルアミノスルフィニル)、ホスホリル基(好ましくは炭素原子数0~36、例えばジアミノホスホリル)、などが挙げられる。

【0037】式(I)、(II)、(III)及び(IV)中、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^6$ と $R^3$ 、及び $R^3$ と $R^4$ 、の少なくともいずれかは、互いに環構造を形成していてもよい。 $R^7$ と $R^8$ とは、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0038】 $R^5$ と $R^6$ とが結合して形成してもよい環構造としては、例えば以下に表される基が好適に挙げられる。

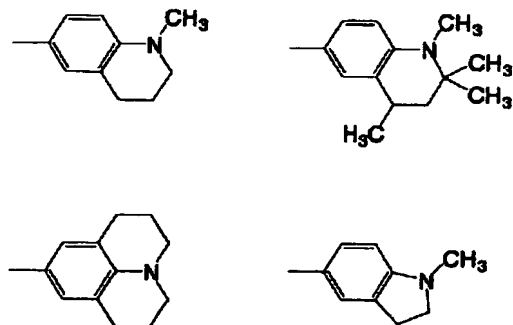
【0039】

【化7】



【0040】 $R^2$ と $R^5$ とが、及び/又は、 $R^3$ と $R^6$ とが結合して形成してもよい環構造としては、例えば以下に表される基が好適に挙げられる。

【化8】



18

【0041】前記式(I)、(II)、(III)及び(IV)のいずれかで表される油性染料(ピロトリアゾールアゾメチン化合物)は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ の組合せにより、さまざまな色相を有し得る。

【0042】本発明においては、 $R^7$ が、電子吸引性の置換基であるのが、そうでないものと比較して吸収波形がシャープとなる点で好ましく、該電子吸引性の程度が強いほど吸収波形はよりシャープになる点でより好ましい。具体的には、 $R^7$ は、アルキル基、アリール基よりも、ハメット置換定数 $\sigma_p$ 値が、0.30以上の電子吸引性基であることが好ましく、0.45以上の電子吸引性基がより好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましい。

【0043】これらの具体例としては、ハメット置換定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上のアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基若しくはハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の $\sigma_p$ 値0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、又は、複素環基などが挙げられる。これらの具体例の中でも以下のものが好ましい。即ち、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えば3-ペンタデシルフェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル、ヘptaフロロプロピル)ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、2,4,6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル)、複

(11)

19

素環基（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル）などである。

【0044】前記ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.45以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、n-オクタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）、などが挙げられる。

【0045】前記ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基（0.66）、ニトロ基（0.78）、メタンスルホニル基（0.72）などが挙げられる。

【0046】ここで、ハメットの置換基定数について説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則である。これは、今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には、 $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値とがある。これらの値は、多くの一般的な成書に見出すことができ、例えばJ. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳述されている。本発明においては、各置換基をハメットの置換基定数 $\sigma_p$ により限定したり、説明したりするが、これは前記成書におけるような、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことを意味する。以下、 $\sigma_p$ 値及び $\sigma_m$ 値は、前記意味で用いられる。

【0047】前記式(I)、(II)、(III)及び(IV)のいずれかで表される油性染料（ピロトリアゾールアゾメチン化合物）の色相としては、特に制限はないが、マゼンタよりもシアンの方が好ましい。前記色相をシアンとするには、 $R^7$ 及び $R^8$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上であることが好ましく、0.7~2.0がより好ましく、更に $R^8$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上であることが特に好ましい。

20

前記 $R^7$ 及び $R^8$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70未満であると、吸収極大波長がシアン色素としては短波長であって人間の目には青色に見え、好ましくない。

【0048】前記 $R^7$ 及び $R^8$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上の組合せとしては、 $R^7$ が、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びハロゲン化アルキル基から選択され、 $R^8$ が、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基及びハロゲン化アルキル基から選択される組合せが好適に挙げられる。

【0049】なお、前記式(I)及び(II)のいずれかで表される油性染料（ピロトリアゾールアゾメチン化合物）は、シアン色素としてだけでなく、マゼンタ色素としても用いてもよい。

【0050】本発明においては、前記式(I)、(II)、(III)及び(IV)のいずれかで表される油性染料（ピロトリアゾールアゾメチン化合物）の中でも、前記式(I)で表される化合物が好ましく、その中でも、 $R^1$ が、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、炭素原子数1~10のアシルアミノ基、炭素原子数1~10のアミノカルボニルアミノ基、又は炭素原子数1~10のアルコキシカルボニルアミノ基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ がすべて水素原子を表し、Xが、 $-NR^5R^6$ を表し、 $R^5$ 及び $R^6$ が、それぞれ炭素原子数1~10の置換されていてもよいアルキル基を表し、 $R^7$ 及び $R^8$ が、それぞれハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基を表し、 $R^9$ が、炭素原子数1~20のアルキル基又は炭素原子数6~20のアリール基を表す化合物がより好ましく、 $R^1$ が水素原子又はメチル基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ が水素原子を表し、Xが $-NR^5R^6$ を表し、 $R^5$ 及び $R^6$ が、それぞれ炭素原子数1~5のアルキル基を表し、 $R^7$ がシアノ基を表し、 $R^8$ がアルコキシカルボニル基を表し、 $R^9$ がアリール基を表す化合物が特に好ましい。そして、これらの中でも、更にシアン色素として用いる場合には、 $R^7$ と $R^8$ とのハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上である化合物が好ましく、更には $\sigma_p$ 値の和が1.00以上のものが好ましい。

【0051】以下に、前記式(I)、(II)、(III)及び(IV)のいずれかで表される油性染料（ピロトリアゾールアゾメチン化合物）の具体例(D-1~45)を列挙する。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

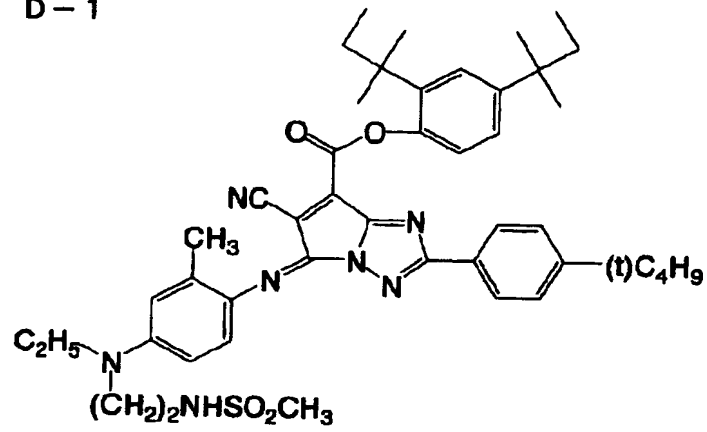
【0052】

【化9】

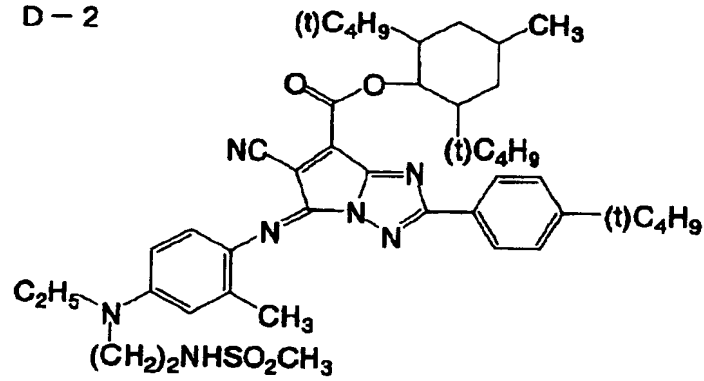
(12)

21  
D-1

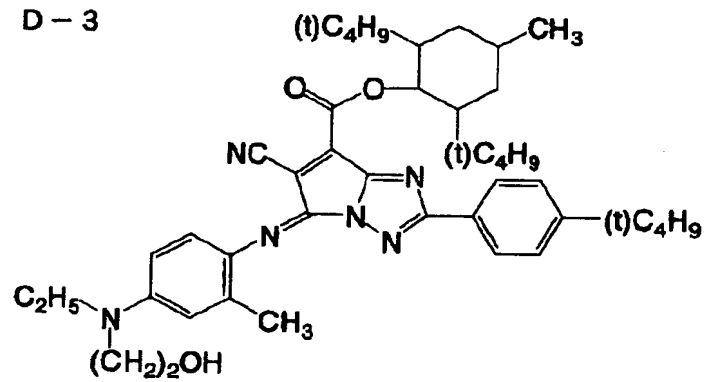
22



D-2



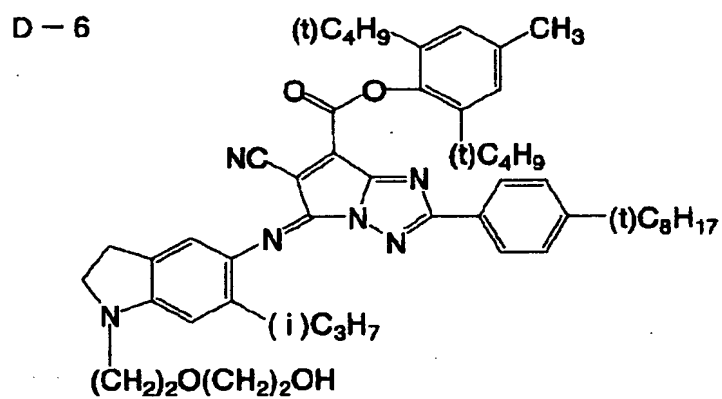
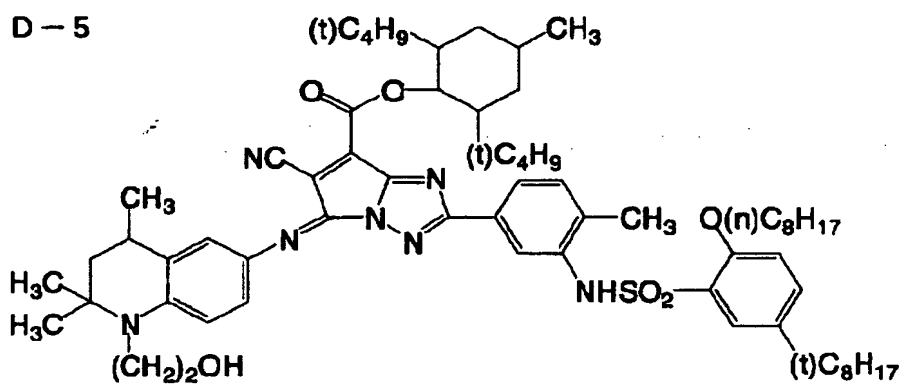
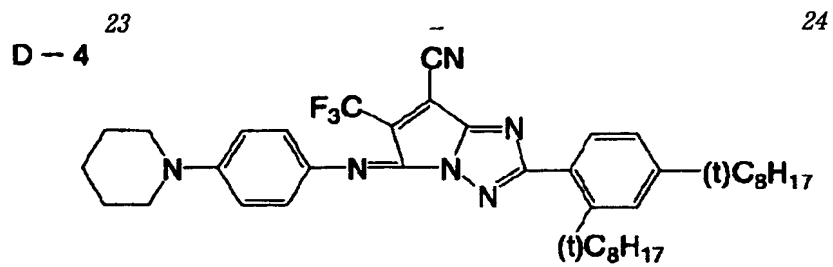
D-3



【0053】

40 【化10】

(13)



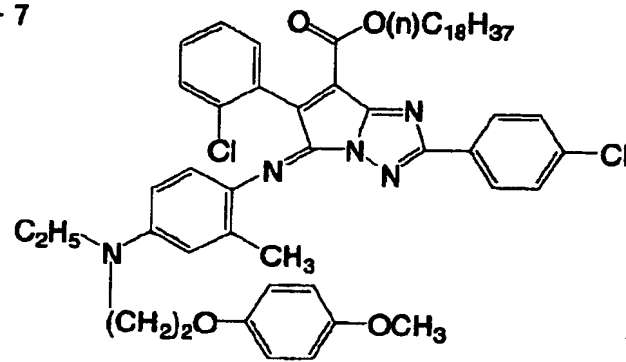
【0054】

【化11】

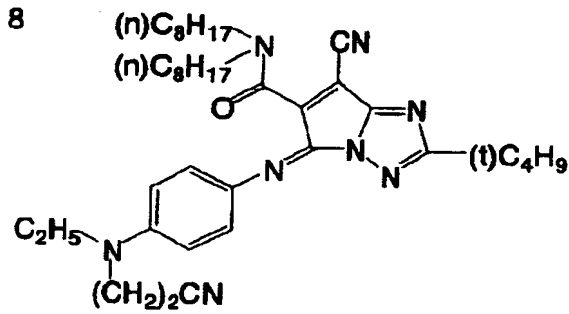
(14)

25  
D-7

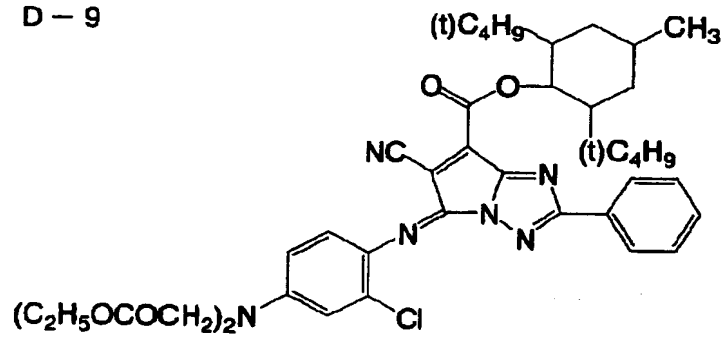
26



D-8



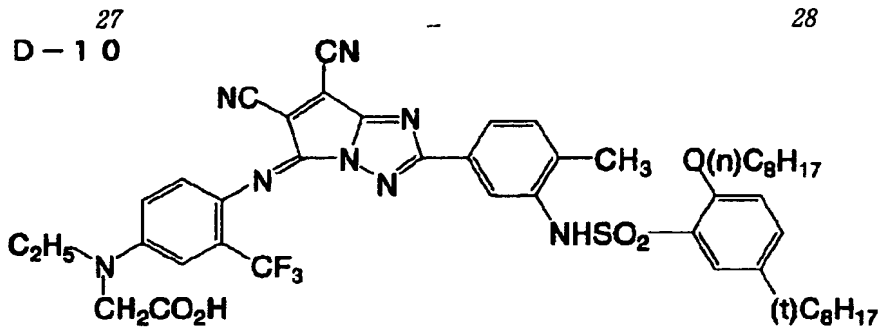
D-9



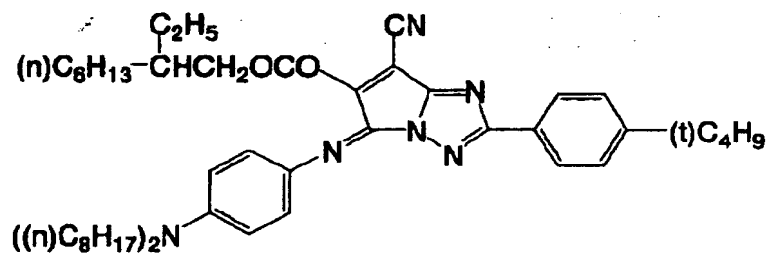
【0055】

【化12】

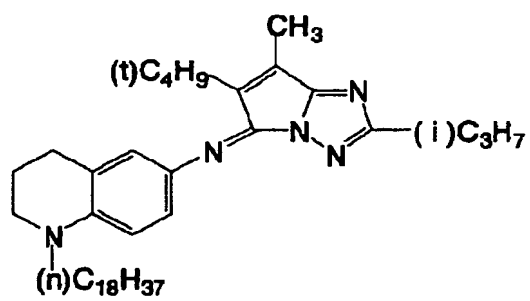
(15)



D-11



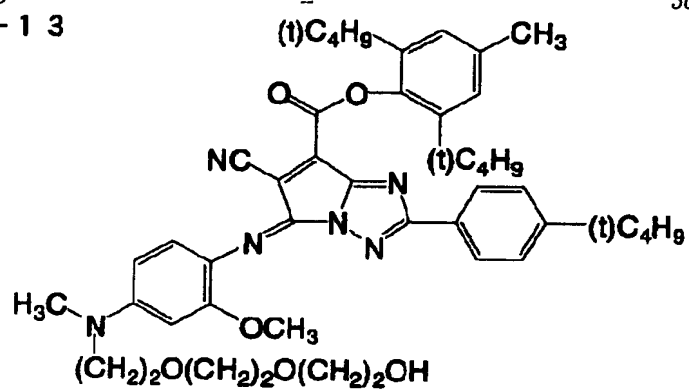
D-12



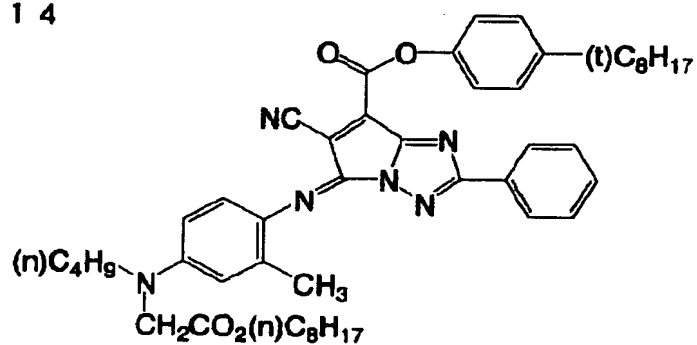
【0056】

【化13】

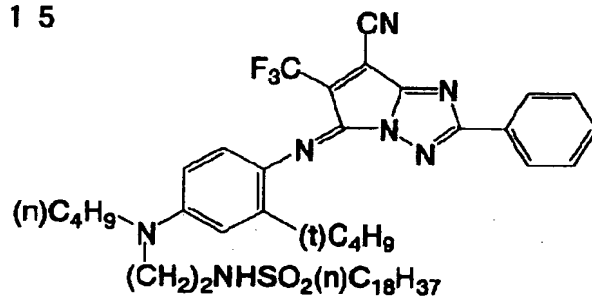
*30*



D-14



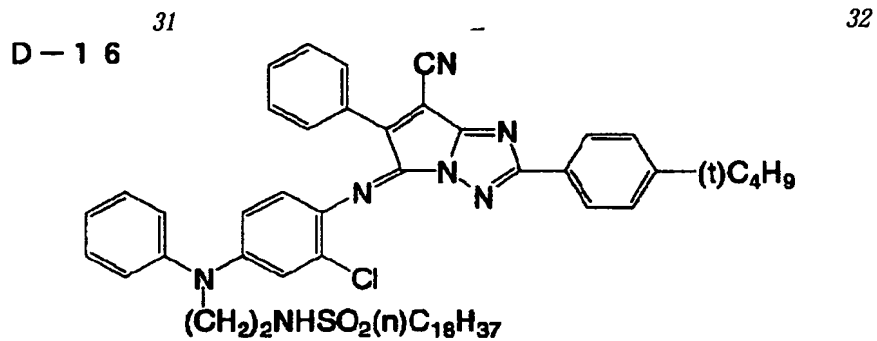
**D-15**



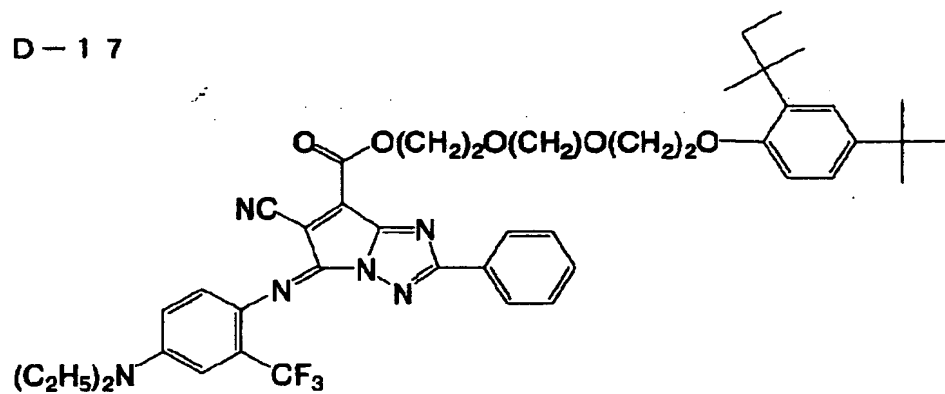
【0057】

【化 1 4】

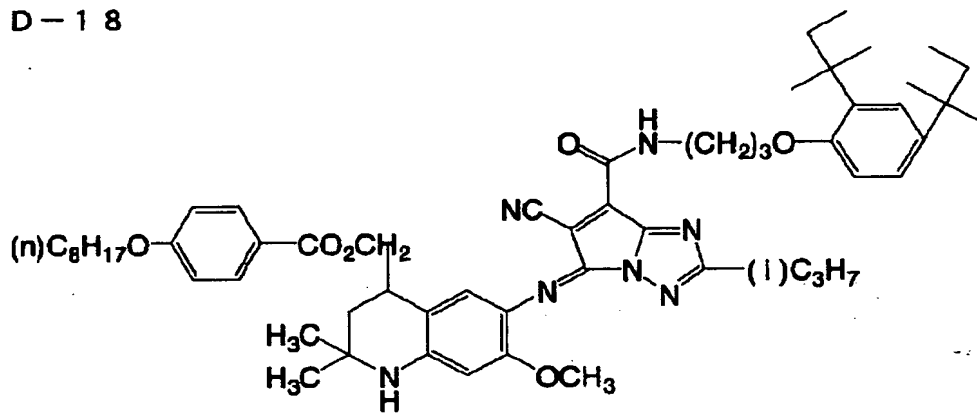
(17)



D-17



D-18



【0058】

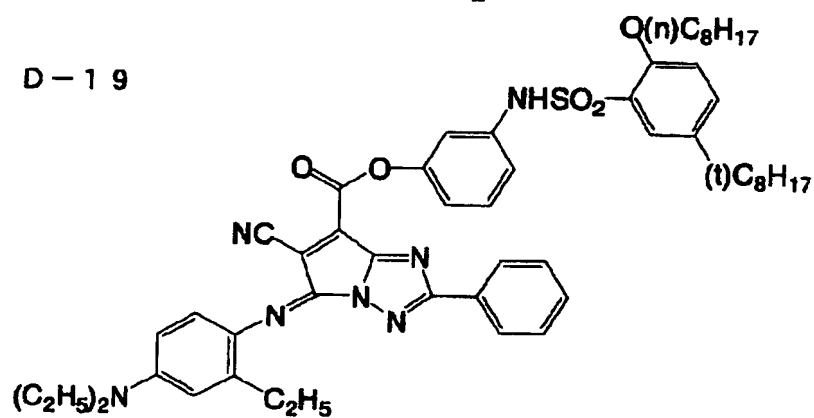
【化15】

(18)

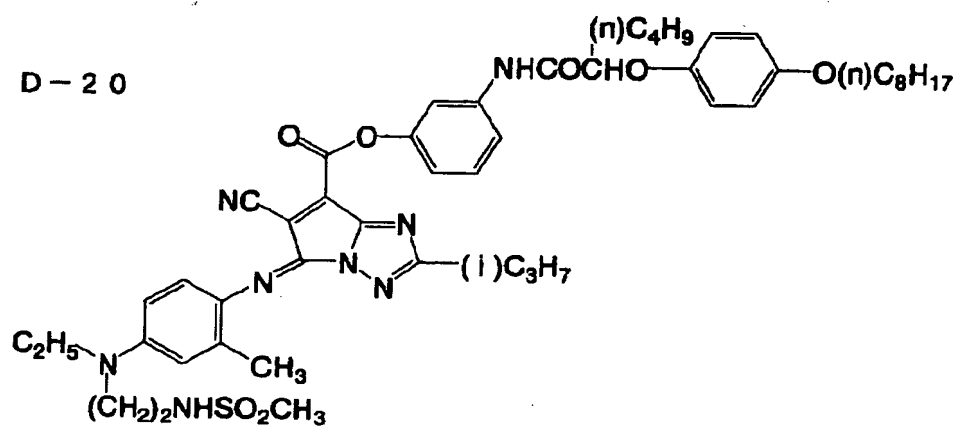
33

34

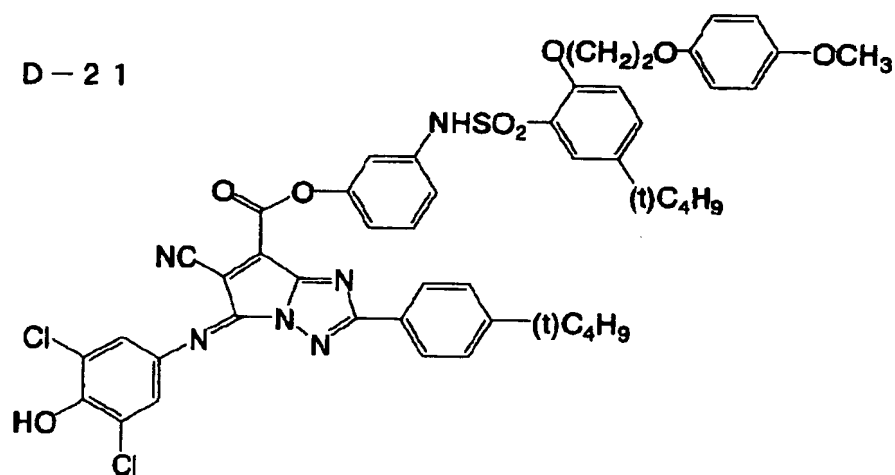
D-19



D-20



D-21



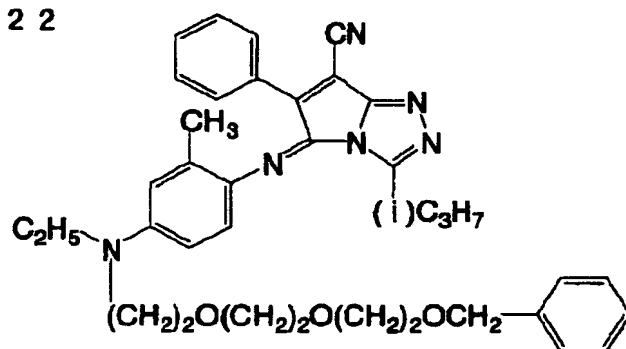
【0059】

【化16】

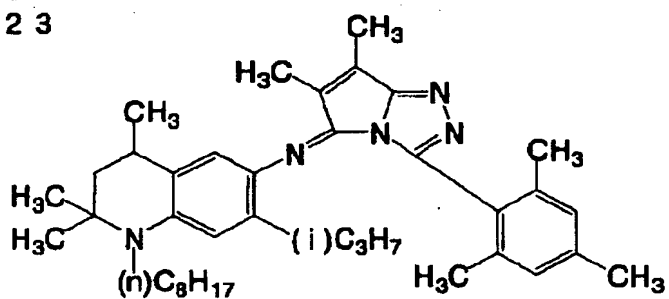
(19)

35  
D-22

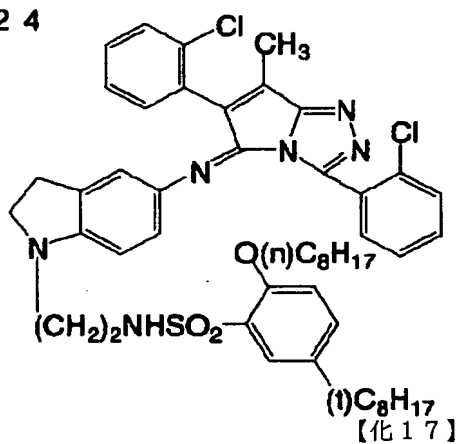
36



**D-23**



**D - 24**



【 0 0 6 0 】

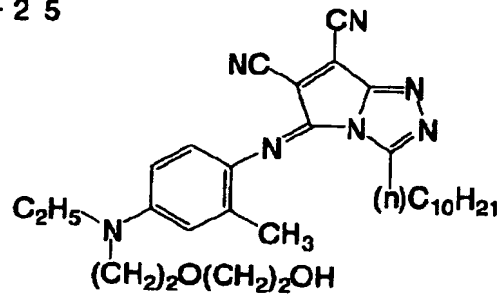
【化 1 7】

(20)

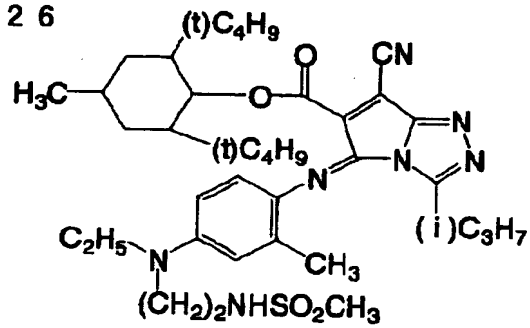
37

D-25

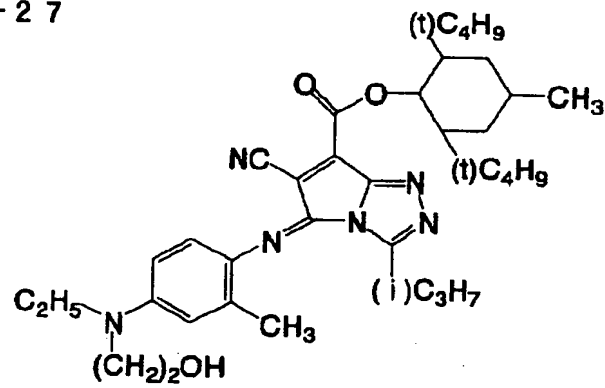
38



D-26



D-27



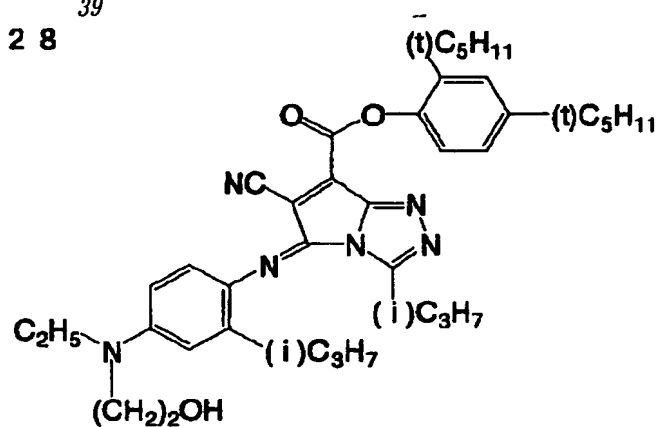
【0061】

【化18】

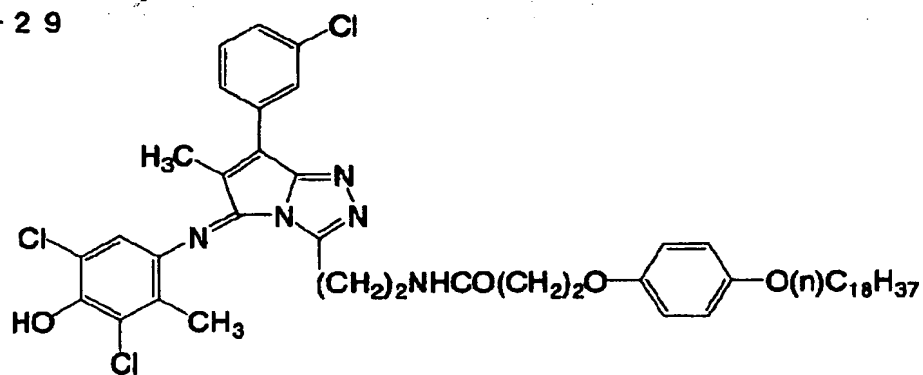
(21)

39  
D-28

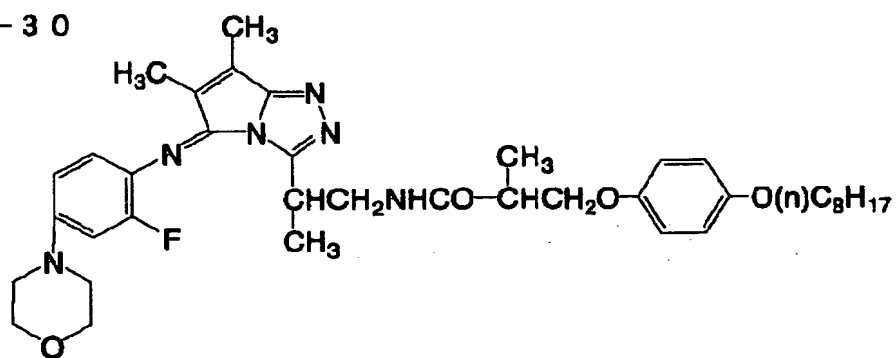
40



D-29



D-30



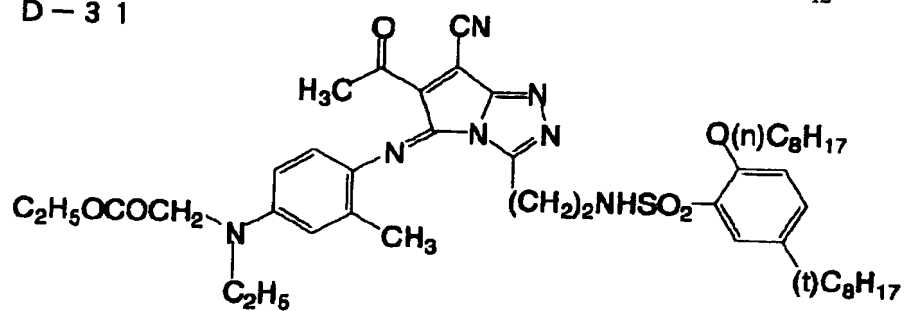
【0062】

【化19】

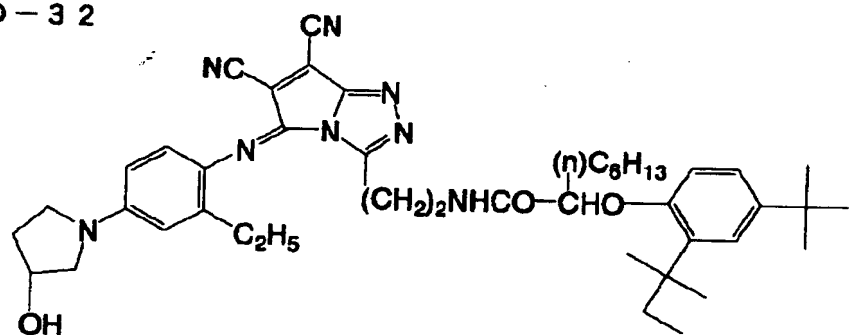
(22)

D-3 1<sup>41</sup>

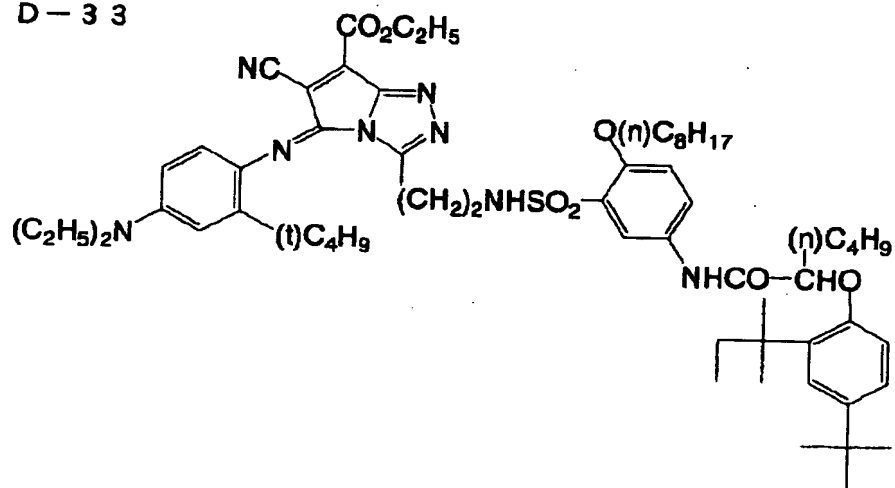
42



D-3 2



D-3 3



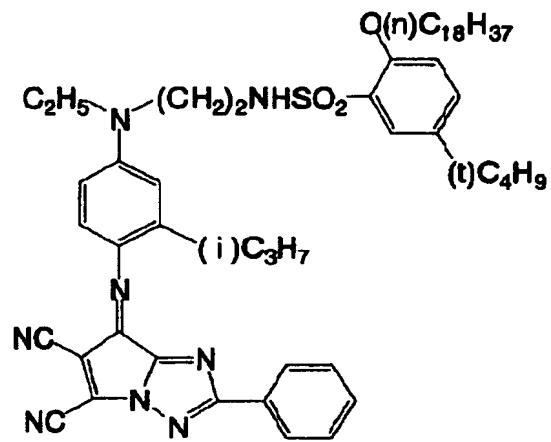
【0063】

【化20】

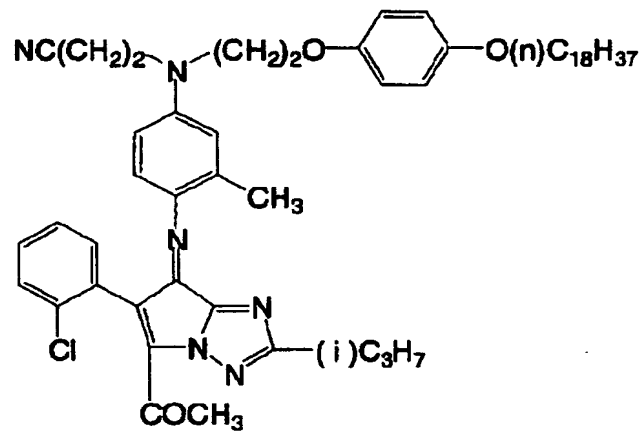
(23)

43  
D-34

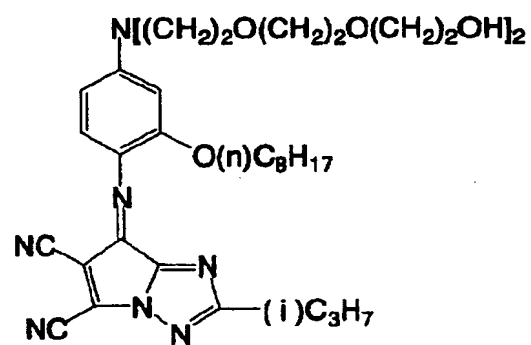
44



D-35



D-36



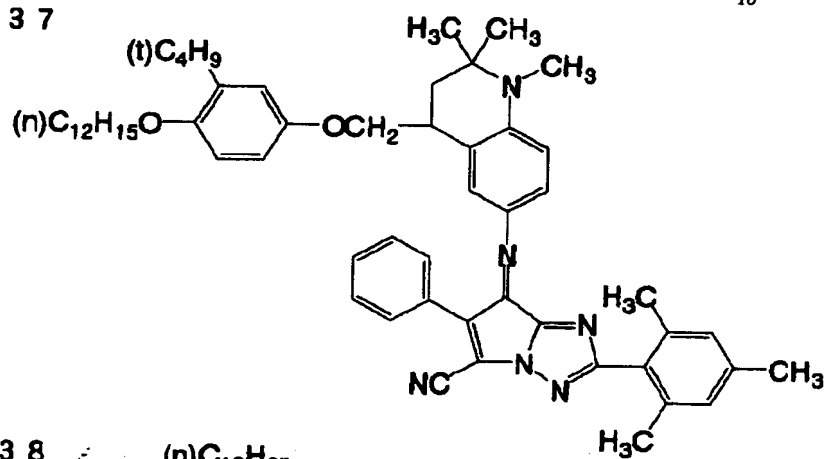
【0064】

【化21】

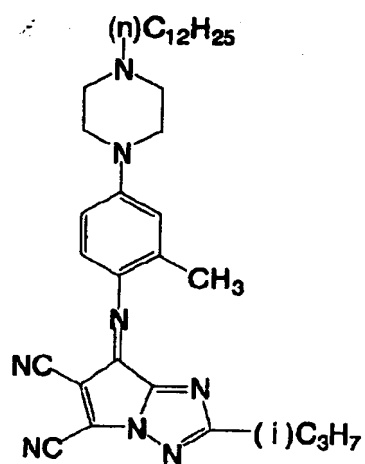
(24)

D-37<sup>45</sup>

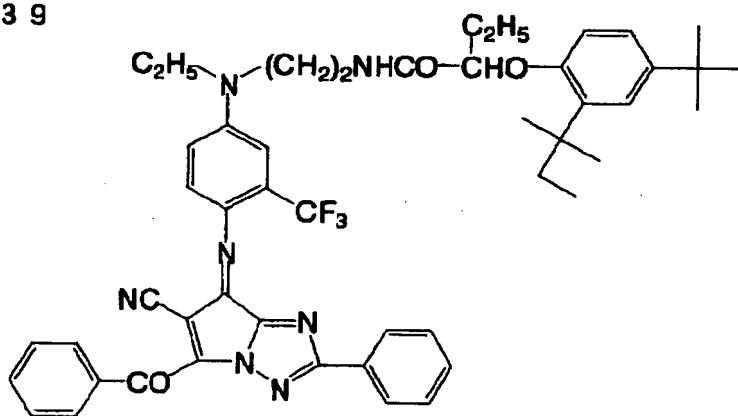
46



D-38



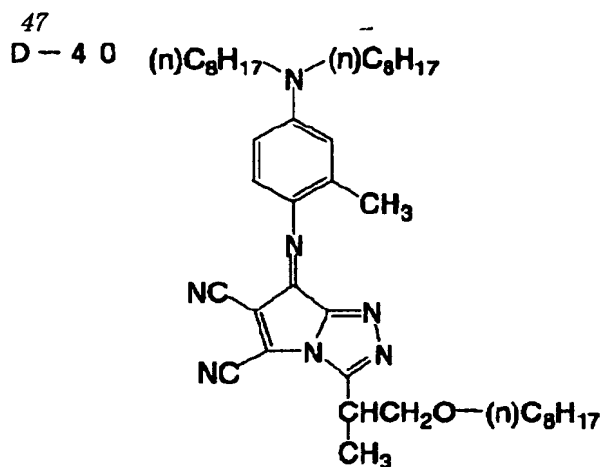
D-39



【0065】

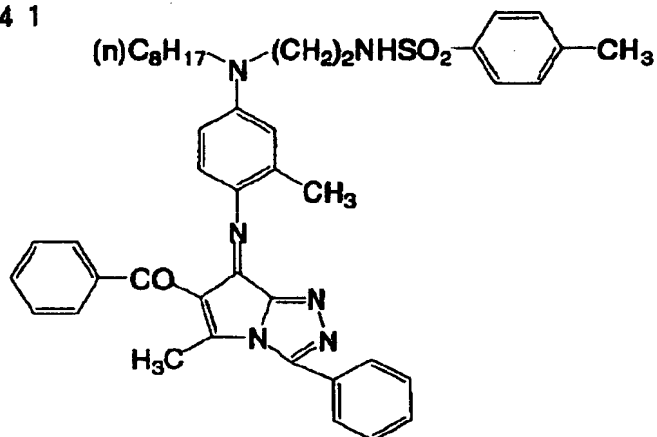
40 【化22】

(25)

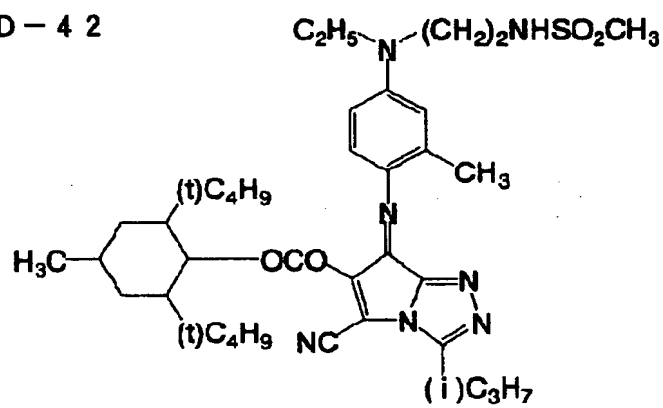


48

D-41



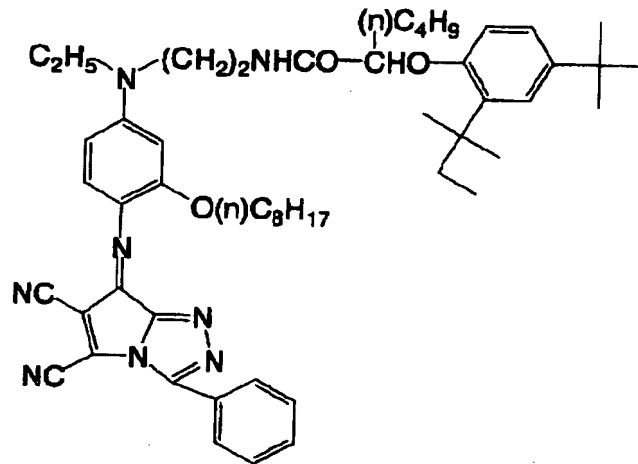
D-42



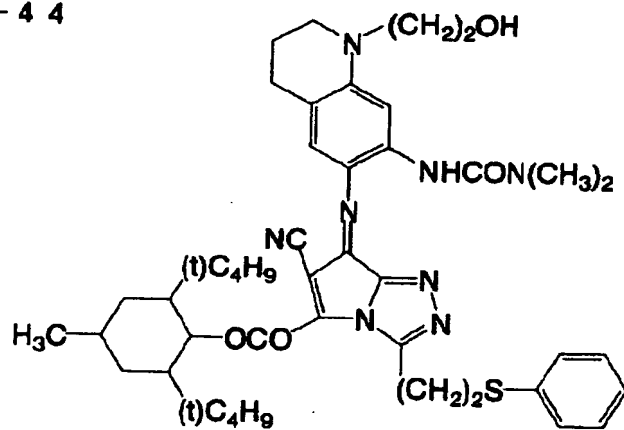
【0066】

40 【化23】

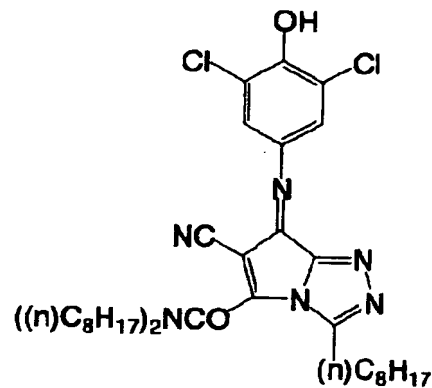
(26)

49  
D-43

D-44



D-45



【0067】前記式 (I)、(II)、(III) 及び (I  
V) のいずれかで表される油溶性染料 (ピロロトリアゾ  
ールアゾメチン化合物) は、例えば、下記カブラー  
( (A)、(B)、(C) 及び (D) ) と、下記p-フ

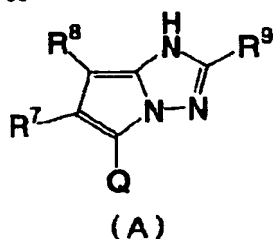
エニレンジアミン化合物 (E) とを酸化カップリングさ  
せることにより、合成される。

【0068】

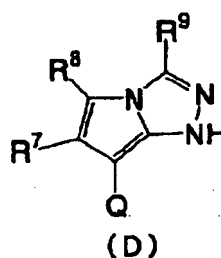
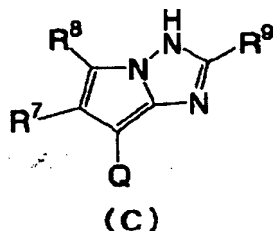
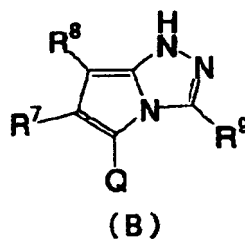
【化24】

(27)

51

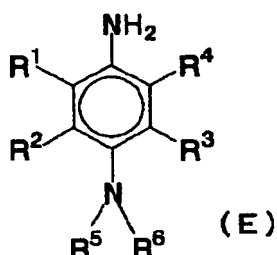


52



【0069】

【化25】

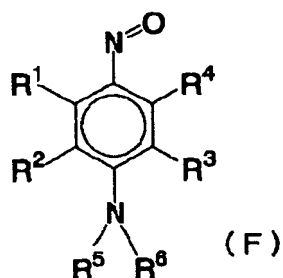


【0070】この場合、前記カブラー（（A）、（B）、（C）及び（D））において、Qは、水素原子又はカップリング反応中に脱離する脱離基を表す。前記カブラー（（A）、（B）、（C）及び（D））は、互変異性体であってもよい。

【0071】また、前記式（I）、（II）、（III）及び（IV）のいずれかで表される油溶性染料（ピロロトリアゾールアゾメチン化合物）は、例えば、下記カブラー（（A）、（B）、（C）及び（D））と、下記ニトロソ化合物（F）とを脱水縮合させることにより、合成される。

【0072】

【化26】



【0073】この場合、前記カブラー（（A）、（B）、（C）及び（D））において、Qは、水素原子を表す。

【0074】なお、前記式（I）、（II）、（III）及び（IV）のいずれかで表される油溶性染料（ピロロトリ

アゾールアゾメチン化合物）は、特開平5-177959号、特開平9-292679号等の各公報に記載された方法を参考にして合成することができる。

【0075】-油溶性ポリマー-

前記油溶性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ビニルポリマーが好適に挙げられる。前記ビニルポリマーとしては、従来公知のものが挙げられ、水不溶性型、水分散（自己乳化）型、水溶性型の何れのものであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0076】前記水分散型のビニルポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のものいずれであってもよい。前記イオン解離型のビニルポリマーとしては、三級アミノ基などのカチオン性の解離性基を含有するビニルポリマーや、カルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の解離性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型のビニルポリマーとしては、ポリエチレンオキシ鎖などの非イオン性分散性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン解離型のビニルポリマー、非イオン性分散性基含有型のビニルポリマー、混合型のビニルポリマーが好ましい。

【0077】前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-プロモエ

(28)

53

チルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、グリシジルアクリレート、1-ブプロモ-2-メトキシエチルアクリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート等が挙げられる。

【0078】メタクリル酸エステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-*iso*-プロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレートなどが挙げられる。

【0079】ビニルエステル類、具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフ

54

ェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

【0080】アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、*tert*-オクチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

【0081】メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルメタクリルアミド、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

【0082】オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等、スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

【0083】ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0084】その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキ

(29)

55

シエチルホスフェートなどが挙げられる。

【0085】また、解離性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性の解離性基を有するモノマーが挙げられる。

【0086】前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

【0087】前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）などが挙げられる。

【0088】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など）、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など）、アクリルアミドアルキルスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）、メタクリルアミドアルキルスルホン酸（例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）などが挙げられる。

【0089】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸などが挙げられる。

【0090】これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。

【0091】前記カチオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレートなどの3級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

【0092】また、非イオン性分散性基を含有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン

56

酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマーなどが挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては、8~50が好ましく、10~30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1~20が好ましく、1~12がより好ましい。

【0093】これらのモノマーは、1種単独で使用されてビニルポリマーが形成されていてもよいし、2種以上が併用されてビニルポリマーが形成されていてもよく、前記ビニルポリマーの目的（Tg調節、溶解性改良、分散物安定性等）に応じて適宜選択することができる。

【0094】本発明においては、前記ビニルポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものがより好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

【0095】前記ビニルポリマーにおける解離性基の含量としては、0.1~3.0mmol/gが好ましく、0.2~2.0mmol/gがより好ましい。なお、前記解離性基の含量が、少ない場合にはビニルポリマーの自己乳化性が小さく、多い場合には水溶性が高くなり染料の分散に適さなくなる傾向がある。

【0096】なお、前記解離基として、前記アニオン性の解離基としては、更に、アルカリ金属（例えばNa、Kなど）又はアンモニウムイオンの塩などであってもよく、前記カチオン性の解離基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸）や無機酸（塩酸、硫酸など）の塩であってもよい。

【0097】前記ビニルポリマーの具体例（P-1）~（P-105）を以下に列举する。括弧内の比は質量比を意味する。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

【0098】P-1) メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体(50:50)

P-2) メチルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体(65:35)

P-3) ブチルアクリレート-スチレン共重合体(50:50)

P-4) ポリエチルメタクリレート

P-5) ポリn-ブチルメタクリレート

P-6) ポリイソブチルメタクリレート

P-7) ポリイソプロピルメタクリレート

P-8) ポリメチルクロロアクリレート

P-9) ポリ(2-tert-ブチルフェニルアクリレート)

P-10) ポリ(4-tert-ブチルフェニルアクリレ

57

- ート)
- P-11) n-ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体(90:10)
- P-12) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体(70:30)
- P-13) メチルメタクリレート-スチレン共重合体(50:50)
- P-14) イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体(55:45)
- P-15) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-スチレン共重合体(50:30:20)
- 【0099】P-16) 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体(85:15)
- P-17) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(65:35)
- P-18) n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート共重合体(35:35:30)
- P-19) ジアセトンアクリルアミド-メチルメタクリレート共重合体(50:50)
- P-20) エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体(70:30)
- P-21) メチルメタクリレート-シクロヘキシルアクリレート共重合体(50:50)
- P-22) tert-ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
- P-23) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(80:20)
- P-24) メチルメタクリレート-イソブチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(52:28:20)
- P-25) sec-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(85:15)
- P-26) n-ブチルメタクリレート-ベンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(38:38:24)
- P-27) エチルアクリレート-アクリル酸(95:5)
- P-28) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)
- P-29) ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)
- P-30) シアノエチルアクリレート-ベンジルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
- 【0100】P-31) イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
- P-32) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルアクリルアミド-アクリル酸共重合体(55:37:8)
- P-33) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体(75:20:5)
- P-34) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(50:45:5)
- P-35) 2-エチルヘキシルメタクリレート-メチルアク

(30)

58

- リレート-アクリル酸共重合体(40:55:5)
- P-36) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(35:50:15)
- P-37) シクロヘキシルメタクリレート-アクリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(35:50:15)
- P-38) イソプロピルメタクリレート-フルフリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80:10:10)
- P-39) イソプロピルメタクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(75:15:10)
- 10 P-40) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体(72:15:13)
- P-41) イソブチルメタクリレート-2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80:10:10)
- P-42) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(70:20:10)
- P-43) イソブチルメタクリレート-ジプロピレングリ
- 20 コールモノメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)
- P-44) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数9)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(80:10:10)
- P-45) イソブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート-アクリル酸共重合体(75:15:10)
- 【0101】P-46) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体(75:15:10)
- 30 P-47) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体(60:30:10)
- P-48) tert-ブチルアクリレート-メタクリル酸共重合体(88:12)
- P-49) ヘキシルアクリレート-スチレン-メタクリル酸共重合体(80:5:15)
- P-50) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体-メタクリル酸共重合体(25:60:15)
- P-51) エチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-52) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-53) ビニルアセテート-メタクリル酸共重合体(85:15)
- P-54) n-ブチルメタクリレート-アクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-55) tert-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(20:65:15)
- P-56) n-ブチルメタクリレート-ブトキシメチルア
- 50 クリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

(31)

59

- P-57) *n*-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート-メタクリル酸共重合体(80:5:15)
- P-58) イソブチルメタクリレート-ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-59) *n*-ブチルメタクリレート-ブチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-60) *n*-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- 【0102】P-61) *n*-ブチルメタクリレート-メタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-62) *n*-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-63) *n*-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-64) イソブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-メタクリル酸共重合体(55:30:15)
- P-65) イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15)
- P-66) *n*-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-67) エチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-68) *n*-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
- P-69) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-70) イソブチルアクリレート-トリエチレングリコールモノメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
- P-71) *n*-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
- P-72) *n*-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(70:20:10)
- P-73) *n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-74) *n*-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)
- P-75) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)
- 【0103】P-76) イソブチルアクリレート-*n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)
- P-77) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスル

60

- ホン酸共重合体(60:30:10)
- P-78) *n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-79) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-80) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-81) *n*-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-82) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)
- P-83) tert-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-84) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-85) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-86) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)
- P-87) *n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(98:12)
- P-88) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)
- P-89) *n*-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)
- P-90) ビニルピロリドン-イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)
- 【0104】P-91) *n*-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-92) *n*-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-93) イソブチルアクリレート-ヒドロキシメチルアクリルアミド-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(80:10:10)

(32)

61

P-94) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメ  
タクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-95) ヘキシルメタクリレート-メチルメタクリレ  
ート-ビニルスルホン酸共重合体(40:45:15)

P-96) エチルアクリレート-tert-ブチルメタク  
リレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-97) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミ  
ド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)

P-98) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-  
2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)

P-99) エチルアクリレート-tert-ブチルメタク  
リレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスル  
ホン酸共重合体(60:30:10)

P-100) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメ  
タクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタン  
スルホン酸共重合体(60:30:10)

P-101) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-  
2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)

P-102) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミ  
ド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(98:1  
2)

P-103) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミ  
ド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:  
9.6)

P-104) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチル  
メタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタ  
ンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

P-105) n-ブチルメタクリレート-2-メタクリルア  
ミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)

【0105】前記ビニルポリマーの分子量(Mw)として  
は、通常1000~100000であり、3000~5  
0000が好ましい。前記分子量が、1000未満であ  
ると、安定な着色微粒子の分散物を得るのが難しくなる  
傾向があり、100000を超えると、有機溶媒への溶  
解性が悪くなったり、有機溶媒の粘度が増加して分散し  
難くなる傾向がある。

【0106】-着色微粒子分散物の製造-

本発明の着色微粒子分散物は、前記油性染料と前記油  
溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体(少なくと  
も水を含有する液)に分散することにより製造される。  
具体的には、例えば、予め前記油性染料と前記油溶性  
ポリマーのラテックスを調製しこれに前記油性染料を含  
浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられ  
る。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、  
該共乳化分散法としては、前記油性染料と前記油溶性  
染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、  
水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、  
該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法が好適に  
挙げられる。

【0107】なお、前記ラテックスとは、水不溶性前記  
油性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散し

62

たものを意味する。前記分散の状態としては、前記油  
溶性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、  
乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいは  
該油性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造をもち  
分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであ  
ってもよい。

【0108】前記ラテックスの平均粒径としては、通常  
1~500nmであり、3~300nmが好ましく、3  
~200nmが特に好ましい。前記ラテックスの粒径分  
布としては、特に制限はなく、広い粒径分布であっても  
よいし、単分散の粒径分布であってもよい。なお、ポリ  
マー微粒子については「合成樹脂エマルジョン(奥田  
平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「高  
分子ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1  
970))」などに記載されている。

【0109】ここで、前記予め前記油性ポリマーのラ  
テックスを調製しこれに前記油性染料を含浸させる方  
法について説明する。なお、ここでは前記油性ポリマ  
ーとしてビニルポリマーを用いた場合とする。この方法  
の第一の例は、ビニルポリマーラテックスを調製する第  
一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料  
溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビ  
ニルポリマーラテックスとを混合し着色微粒子分散物を  
調製する第三工程とを含む。この方法の第二の例は、ビ  
ニルポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機  
溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この  
染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微  
粒子分散液を調製する第二工程と、前記ビニルポリマ  
ーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色  
微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法  
の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記  
載の方法が挙げられる。

【0110】ここで、前記共乳化分散法について説明  
する。なお、ここでは前記油性ポリマーとしてビニル  
ポリマーを用いた場合とする。

【0111】この方法の第一の例は、有機溶剤に前記  
油性染料と、前記ビニルポリマーとを溶解したビニル  
ポリマー染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニ  
ルポリマー染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混  
合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを  
含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油性  
染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、  
前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液  
を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニ  
ルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合し  
て着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。  
この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油性染料  
を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少な  
くとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を  
調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶  
解したビニルポリマー溶液を調製し、このビニルポリ

(33)

63

マー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してビニルポリマー微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ビニルポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第一の工程と、前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー溶液と前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0112】前記着色微粒子分散物において、前記油性ポリマー（ビニルポリマー）の使用量としては、前記油性染料100質量部に対し、10～600質量部が好ましく、50～400質量部がより好ましい。前記油性ポリマー（ビニルポリマー）の使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、600質量部を超えると、着色微粒子分散物中の前記油性染料の割合が少なくなり、該着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

#### 【0113】－有機溶剤－

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記油性ポリマー（ビニルポリマー）の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0114】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記油性ポリマー（ビニルポリマー）100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2000質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0115】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の

64

安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件で10℃～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃あるいは減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

#### 【0116】－添加剤－

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤などが挙げられる。

【0117】前記中和剤は、前記油性ポリマー（ビニルポリマー）が未中和の前記解離性基を有する場合に、該着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリなどが挙げられる。

【0118】前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0119】前記分散剤、分散安定剤は、ビニルポリマーラテックス、ビニルポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、ビニルポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、ビニルポリマー、染料溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油性染料と前記油性ポリマー（ビニルポリマー）との合計に対し、0～100質量%であり、0～20質量%が好ましい。

#### 【0120】－着色微粒子－

前記着色微粒子においては、前記油性ポリマー中に前記油性染料が分散されているのが好ましい。前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましく、3～200nmが特に好ましい。前記平均粒径は、遠心分離、濾過等により調整することができる。

#### 【0121】－着色微粒子分散物の用途－

(34)

65

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

【0122】前記着色微粒子分散物を、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインクとして使用する場合、該インクの被記録材としては、特に制限はなく公知の材料が挙げられるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0123】(インクジェット用インク及びインクジェット記録方法) 本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0124】—その他の成分—

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0125】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0126】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましく、具体例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体、が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらの乾燥

66

防止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記乾燥防止剤の前記インクジェット用インク中の含有量としては、10～50質量%が好ましい。

【0127】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。

【0128】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤、等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)等を生じない範囲内で含有され、インクジェット用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0129】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

【0130】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

(35)

67

【0131】前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0132】前記pH調整剤としては、前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤は、インクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6~10と夏用に添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

【0133】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤が挙げられる。なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、25~70mPa・sが好ましく、25~60mPa・sがより好ましい。また、本発明のインクジェット用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0134】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0135】本発明のインクジェット用インクは、公知の被記録材に好適に印字等することができる。前記被記録材としては、特に制限はないが、インクジェット専用紙が好ましい。前記インクジェット専用紙としては、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものが挙げられる。

【0136】また、本発明においては、前記被記録材として、前記インクジェット専用紙の外、以下の記録紙及び記録フィルムが好適に使用される。前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と、インク受容層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層してなる。なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0137】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなるものが挙げられる。前記パルプには、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等が添加混合されていてもよい。前期支持体は、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置を用いて形成することができる。前記支

68

持体としては、更に合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0138】前記支持体の厚みとしては、10~250μm程度であり、坪量は10~250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

【0139】前記支持体には、前記インク受容層を、更に必要に応じて選択した前記バックコート層を、直接積層してもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0140】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく、前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加されているのがより好ましい。

【0141】前記インク受容層は、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有する。

【0142】前記顔料としては、白色顔料が好ましい。前記白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が挙げられる。これらの中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸が特に好ましい。

【0143】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシサイド、ポリアルキレンオキシサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが好ましい。

(36)

69

【0144】前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましく、そのためにはポリマー媒染剤が好ましい。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が好適に挙げられる。これらのポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される点で好ましい。

【0145】前記耐水化剤は、画像を耐水化させる目的で使用される。前記耐水化剤としては、カチオン樹脂が好ましい。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の中でも、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

【0146】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0147】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

【0148】前記その他の添加剤としては、例えば、顔

70

料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。

【0149】前記バックコート層は、白色顔料、水性バインダー、その他の成分を含有する。

【0150】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が挙げられる。

【0151】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

【0152】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0153】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける各層には、ポリマーラテックスが添加されてもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスとしては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載されたものが挙げられる。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0154】本発明のインクジェット用インクは、いかなるインクジェット記録方式にも適用でき、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式、等に好適に使用される。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実

(37)

71

質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0155】

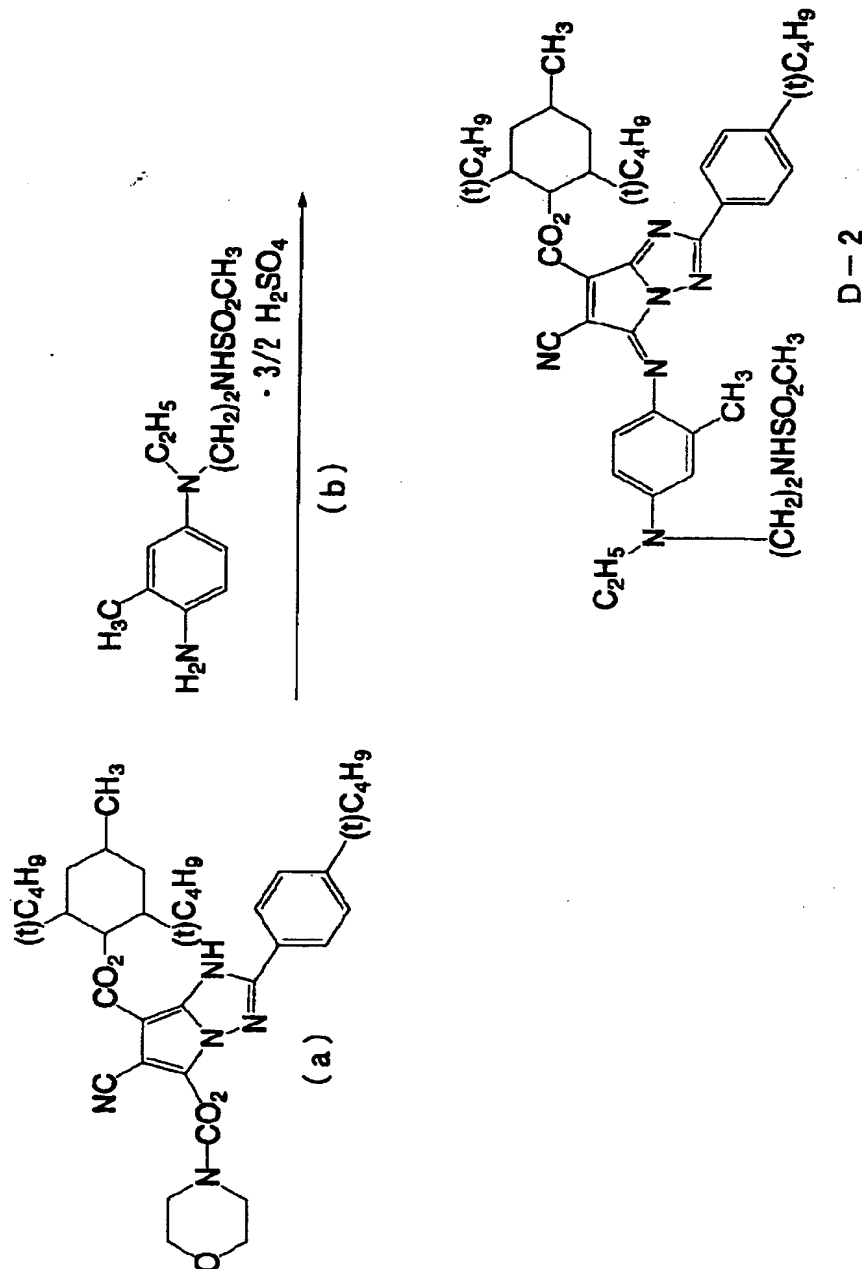
【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

72

\*【0156】＜合成例1（油溶性染料D-2の合成）＞  
下記反応式に基づき例示化合物（D-2）を合成した。  
なお、下記反応式において、中間体である（a）第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）の合成については、特開平10-62926号公報に記載されている。

【0157】

\*【化27】



【0158】3ツロフラスコに（a）第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）を64.5g、

（b）第二の化合物（前記反応式における矢印の上側化合物）52.4g、炭酸カリウム82.8g、酢酸エチル300ml、N,N-ジメチルアセトアミド100mlを入れ、室温にて5分間攪拌した後、ここへベルオキ

ソニ硫酸アンモニウム27.4gを水60mlに溶解した水溶液を15分かけて滴下した。添加終了後、更に2時間攪拌した後、ここへ酢酸エチル500mlと水500mlとを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、700mlの水と200mlの飽和食塩水からなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、

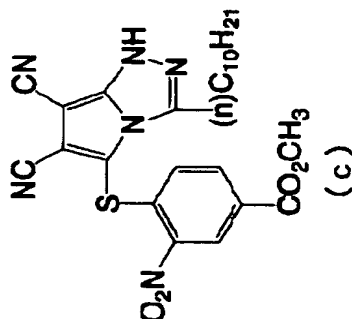
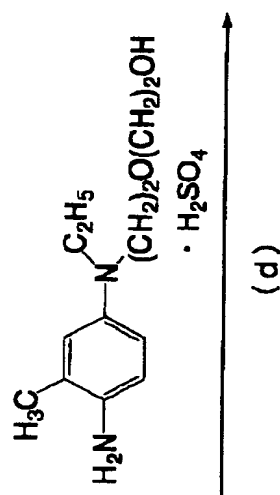
(38)

73

無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、目的の例示化合物(D-2) 69.0 gを得た(収率88%)。

【0159】<合成例2(油溶性染料D-25の合成)>

>下記反応式に基づき例示化合物(D-25)を合成し\*



【0161】3ツロフラスコに(c)第一の化合物(前記反応式における矢印の左側化合物)を50.8 g、

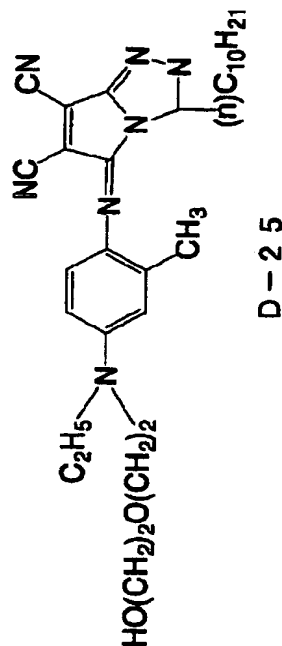
(d)第二の化合物(前記反応式における矢印の上側化合物)を40.4 g、炭酸カリウム82.8 g、酢酸エチル300 ml、N,N-ジメチルアセトアミド100 mlを入れ、室温にて5分間攪拌した後、イソプロピルアルコール200 mlと水400 mlとを添加し、更に

74

\*た。なお、下記反応式において、中間体である(c)第一の化合物(前記反応式における矢印の左側化合物)の合成については、特開平5-177959号公報に記載されている。

【0160】

【化28】



5分間攪拌した。ここへペルオキソ二硫酸アンモニウム27.4 gを水60 mlに溶解した水溶液を15分かけて滴下した。添加終了後、更に2時間攪拌した後、ここへ酢酸エチル500 mlと水500 mlとを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、700 mlの水と200 mlの飽和食塩水からなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで

(39)

75

乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、目的の例示化合物(D-25) 47.8gを得た(収率90%)。

【0162】<合成例3(ビニルポリマーP-33の合成)>n-ブチルメタクリレート37.5部、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート10.0部、及び、アクリル酸2.5部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール40部、ジクロロエタン60部、及び、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.25部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を0.05部加え、更に同温度で5時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.69mmol/gであり、その分子量(Mw)が61000であり、その溶液の固形分は35%であった。以下、このビニルポリマーの溶液をビニルポリマー溶液(A-1)と略記する。

【0163】<合成例4(ビニルポリマーP-27の合成)>前記合成例3において、ブチルメタクリレート37.5部、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート10.0部、及び、アクリル酸2.5部の代りに、エチルメタクリレート47.5部、ドデシルメルカプタン0.4部、及びアクリル酸2.5部からなる混合液を用いた以外は、前記合成例3と同様にした。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.69mmol/gであり、その分子量(Mw)が24000であり、その溶液の固形分は34%であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液(A-2)と略記する。

【0164】<合成例5(ビニルポリマーP-34の合成)>メチルメタクリレート23.8部、n-ブチルアクリレート23.8部、及びアクリル酸2.5部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール100部、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.25部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を0.05部加え、更に同温度で10時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.68mmol/gであり、その分子量(Mw)が42000であり、その溶液の固形分は36%であった。以下、このビニルポリマー溶液を、ビニルポリマー溶液(A-3)と略記する。

【0165】<合成例6(ビニルポリマーP-86の合成)>エチルメタクリレート72.3部、2-アクリルアミ

76

ド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ7.7部、水25部、及びイソプロピルアルコール70部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール20部、及び、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.4部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を3時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を0.2部加え、更に同温度で8時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.42mmol/gであり、その分子量(Mw)が56000であり、その溶液の固形分は47%であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液(A-4)と略記する。

【0166】<製造例1(着色微粒子分散物(B-1)の調製)>イソプロピルアルコール4部、tert-ブタノール6部、前記ビニルポリマー溶液(A-1)9.1部、及び前記油性染料(D-2)0.8部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウム2.3部を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水50部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で35nmであった(マイクロトラックUPA150;日機装(株)社製で測定)。以下、これを着色微粒子分散物(B-1)と略記する。

【0167】<製造例2(着色微粒子分散物(B-2)の調製)>イソプロピルアルコール4部、テトラヒドロフラン6部、前記ビニルポリマー溶液(A-2)9.4部、前記油性染料(D-25)0.8部の混合液に、2N水酸化ナトリウム2.3部を徐々に加えた後、70℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水50部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で43nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)と略記する。

【0168】<製造例3(着色微粒子分散物(B-3)の調製)>tert-ブタノール10部、前記ビニルポリマー溶液(A-3)7.8部、及び前記油性染料(D-2)1.2部の混合液に、1N炭酸水素ナトリウム1.9部を徐々に加えた後、75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水45部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で52nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-3)と略記する。

【0169】<製造例4(着色微粒子分散液(B-4)の調製)>tert-ブタノール8部、2-ブタノン2部、前記ビニルポリマー溶液(A-4)6.0部、及び前記油性染料(D-25)1.2部の混合液を、75

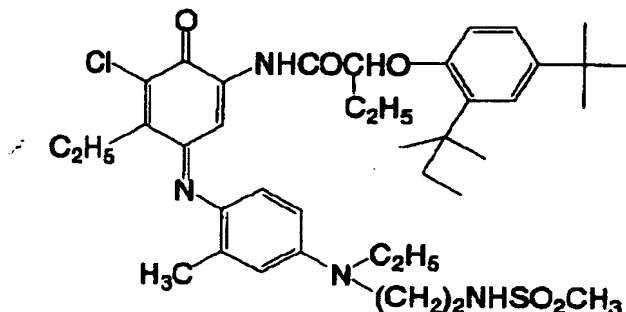
(40)

77

℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水45部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で28nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-4)と略記する。

【0170】<製造例5(比較例用の着色微粒子分散物(B-5)の調製)>前記製造例2において、前記油溶\*

(化合物H-1)



【0172】(実施例1)前記製造例1で調製した着色微粒子分散物(B-1)62部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル8部、界面活性剤の2.5%水溶液(花王(株)製;エマール20C)4部、及びイオン交換水8部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した。

【0173】(実施例2)前記実施例1において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例2で調製した着色微粒子分散物(B-2)に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0174】(実施例3)前記製造例3で調製した着色微粒子分散物(B-3)42部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル8部、界面活性剤の2.5%水溶液(花王(株)製;エマール20C)4部、及び、イオン交換水28部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過

(化合物H-2)

78

\*性染料(D-2)を下記化合物(H-1)に代えた以外は、前記製造例2と同様にして、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で63nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-5)と略記する。

【0171】

【化29】

※過しインクジェット用インクを調製した。

【0175】(実施例4)前記実施例3において、前記着色微粒子分散物(B-3)を、前記製造例5で調整した着色微粒子分散物(B-4)に代えた以外は、前記実施例3と同様にインクジェット用インクを調製した。

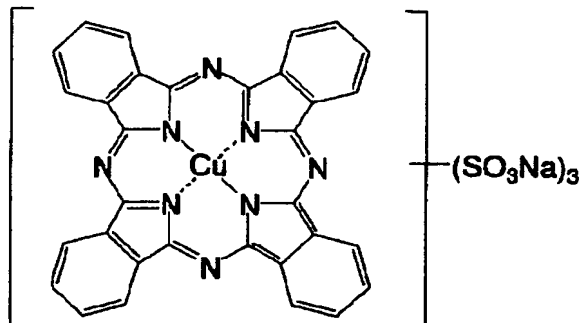
【0176】(比較例1)前記実施例1において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例5で調製した着色微粒子分散物(B-5)に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0177】(比較例2)下記比較色素(H-2)4部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水67部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

【0178】

【化30】

## C. I. Direct Blue 87



【0179】(画像記録及び評価)以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を

行った。その結果を表1に示した。なお、表1において、「水分散物の吸収」とは、インクジェット用インク

(41)

79

の分光吸収特性の評価を意味する。また、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0180】＜分光吸収特性＞各インクジェット用インクを、吸光度が0.8～1.2になるようイオン交換水で希釈し、可視吸収スペクトルを測定し、該最大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ （nm））における吸光度を1としたとき、波長（ $\lambda_{\max}-100$ （nm））における吸光度を測定した。

【0181】＜色調＞前記記録した画像を目視にて、A（良好）、B（不良）の二段階で評価した。

【0182】＜紙依存性＞前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両

80

画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0183】＜耐水性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0184】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC.I65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0185】

【表1】

No.	水分散物の吸収		色調	紙依存性	耐水性	耐光性
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$A^{-100}$				
実施例1	625	0.15	A	A	A	A
実施例2	623	0.13	A	A	A	A
実施例3	632	0.15	A	A	A	A
実施例4	635	0.14	A	A	A	A
比較例1	645	0.36	B	B	A	B
比較例2	672	0.25	A	B	C	B

 $A^{-100}$ :  $\lambda_{\max}-100\text{nm}$ の吸光度

【0186】表1から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0187】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にシアンの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷イン

ク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にシアンの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 真人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 安達 慶一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(42)

Fターム(参考) 2C056 EA09 EA11 EA13 FC02  
2H086 BA02 BA54 BA56 BA59 BA60  
4J037 AA30 CB28 CC12 CC13 CC14  
CC15 CC16 CC17 CC25 CC29  
DD04 DD24 EE28 EE43 FF08  
FF15 FF22 FF25  
4J039 AD01 AD03 AD08 AD09 AD10  
AD12 AD13 AD14 AE07 BC49  
BE02 CA06 EA16 EA29 EA35  
EA41 EA47 GA24